

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки/Органическая химия
Школа Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Научно-квалификационная работа

| Тема научно-квалификационной работы | |
|--|--|
| Разработка методов синтеза мультиспиновых систем на основе вердазильных радикалов | |

УДК 547.88.024:544.478:544.431.22:544.653.2/.3

Аспирант

| Группа | ФИО | Подпись | Дата |
|--------|--------------------------|---------|------|
| А5-17 | Петунин Павел Васильевич | | |

Руководитель профиля подготовки

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор НОЦ Н.М. Кижнера | Филимонов Виктор Дмитриевич | д.х.н., профессор | | |

Руководитель отделения

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Директор ИШХБМТ | Юсубов Мехман Сулейман оглы | д.х.н., профессор | | |

Научный руководитель

| Должность | ФИО | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---|------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Заместитель директора по развитию ИШХБМТ | Трусова Марина Евгеньевна | д.х.н. | | |

Томск – 2019 г.

Аннотация

Стабильные органические радикалы обладают рядом уникальных особенностей благодаря наличию неспаренного электрона: молекулы обладают собственным магнитным моментом, они способны обратимо отдавать и принимать электроны, инициировать или ингибировать реакции, идущие по радикальному механизму. Мультиспиновые системы, то есть системы, содержащие в своей структуре несколько неспаренных электронов, находят свое применение в качестве спин-меток при исследовании биологических систем, в качестве элементов квантового компьютера и в качестве энергоемких материалов.

Все методы синтеза мультиспиновых систем можно разделить на две группы: линейный подход, заключающийся в постадийной модификации углеродного скелета с формированием радикалов на последней стадии по реакции окисления; и конвергентный – заключающийся в одностадийной модификации углеродного каркаса спин-содержащими строительными блоками. Второй метод, на наш взгляд, является более универсальным и расширяет синтетические возможности для получения новых материалов.

Поэтому целью нашего исследования являлась разработка методов синтеза мультиспиновых систем на основе 3-арил и 3-оксовердазильных радикалов и изучение их структуры и свойств. В качестве объектов исследований нами были выбраны вердазильные радикалы, так как они обладают высокой стабильностью, как в индивидуальном виде, так и в растворах, и их реакционная способность мало изучена. Первоначальными объектами исследования были выбраны 3-фенил-вердазильные радикалы, так как они являются синтетически доступными. Ключевыми соединениями для их синтеза являются 1,3,5-замещенные формазаны, получаемые по реакции гидразонов с солями диазония. Нами было сделано предположение, что арендиазоний тозилаты могут стать эффективной альтернативой диазоний хлоридам и тетрафторборатам в данном типе превращений.

Для проверки реакционной способности АДТ как электрофилов мы вовлекли их в реакцию с нитрометаном с образованием 3-нитроформазанов. Нами были опробованы два варианта реализации синтеза: с использованием чистых солей диазоний и с использованием одnoreакторного метода из ароматических аминов. Последний метод показал себя как универсальный и эффективный метод, демонстрирующий большие выходы в сравнении с известными методами. Полученные 3-нитроформазаны согласно данным ЯМР находятся только в TSSC конформации, в то время как 1,5-(4-метоксифенил)-3-нитроформазан имеет два изомера: основной 84% - TSSC, а второй, согласно данным квантово-механических расчетов следует отнести к TASC изомеру.

Так как 3-нитроформазаны применяются в качестве красителей и светофильтров, то предсказание их абсорбционных характеристик является актуальной задачей. Для моделирования спектров были использованы методы теории функционала плотности и *ab initio* методы, которые показали высокую сходимость с экспериментальными данными, что показывает применимость квантово-химических методов для предсказания спектральных характеристик подобных соединений.

Так как АДТ показали себя эффективными электрофилами в синтезе 3-нитроформазанов, то мы применили их в синтезе 1,3,5-арилзамещенных формазанов. В результате нами был получен ряд 1,3,5-замещенных формазанов по реакции гидразонов и АДТ в основных условиях. Полученные формазаны были вовлечены в реакцию алкилирования – циклизации – окисления с получением вердазильных радикалов. Ключевой стадией в синтезе вердазильных радикалов является алкилирование формазана, и нами было найдено, что предварительная генерация формазанат-аниона с последующим добавлением акилилирующего агента позволяет получать радикалы с высокими (практически количественными) выходами при сохранении малого времени реакции и сокращении используемых бариевых реагентов.

Помимо 3-фенилвердазильных радикалов нами были получены 3-оксовердазильные радикалы. Полученные радикалы были исследованы электрохимическими, абсорбционными методами и изучено распределение электронной плотности методом ЭПР. Полученные нами данные хорошо согласуются с известными литературными данными, что подтверждает успешное формирование стабильных гетероциклов с неспаренным электроном.

Далее нами были проведены исследования реакции Соногашира на синтезированных нами строительных блоках. Первоначально мы исследовали процесс окислительного присоединения галогенидов вердазилов к соединениям ноль-валентного палладия. Оказалось, что 3-оксовердазильные радикалы оказываются в два раза более активными в данной реакции, чем соответствующие 3-фенилвердазилов. Интересным стал и тот факт, что в случае вердазильных радикалов лимитирующей стадией является стадия окислительного присоединения, а не трансметаллирования, которая характерна для арилгалогенидов, не имеющих в своей структуре неспаренный электрон. Нам удалось получить этинильные производные продуктов окислительного присоединения в реакции с фенилацетиленидом меди с высокими выходами всего лишь за 15 минут реакции, в то время как окислительное присоединение требует несколько часов.

Существенное влияние палладиевого фрагмента на распределение спиновой плотности было обнаружено с помощью УФ и ЭПР спектроскопии, а также с использованием циклической вольтамперометрии. При этом наиболее существенные изменения наблюдались в случае присоединения палладиевого фрагмента по боковому заместителю, что дополнительно

указывает на сильное влияние локализации орбитали неспаренного электрона на реакционную способность радикалов. Структура 3-оксовердазильных продуктов окислительного присоединения была также установлена с использованием РСА и показано, что реакционный центр по своим параметрам соответствует аналогичным диамагнитным соединениям.

Исследование механизма реакции Соногашира продемонстрировало возможность ее протекания для вердазильных радикалов, поэтому целью нашей дальнейшей работы стало получение различных этинильных производных. Нами был проведен скрининг условий реакции, в результате чего был получен ряд из 12 этинильных производных с выходами от средних до высоких.

Вердазильные радикалы также были исследованы в реакции амидирования, найдено, что активация системой DCC-NOBt является оптимальной, и в результате было получено 3 вердазил-нитроксильных гетеро-бирадикала с высокими выходами. Для полученных соединений была обнаружена ранее неизвестная высокая скорость релаксации вердазильного фрагмента в сравнении с нитроксильным в экспериментах ЭПР. Этот факт является пока необъяснимым, мы продолжаем исследования в данном направлении.

В наших экспериментах мы неоднократно отмечали, что 3-фенилвердазильные радикалы обладают несколько меньшей стабильностью в сравнении с 3-оксовердазилами, этот факт был подвергнут анализу с точки зрения изучения ароматичности этих соединений методом вычисления магнитно-индуцированного тока. Мы исследовали широкий ряд вердазильных радикалов различных типов, имеющих как донорные так и акцепторные заместители в бензольном кольце, а также соответствующие им анионные и катионные формы. Было установлено, что все анионные формы являются слабо антиароматичными, радикалы практически неароматичны, а катионы – слабо ароматичны. Эти вычисления поясняют почему лейковердазилы легко окисляются кислородом воздуха в радикалы, а радикалы в свою очередь стремятся превратиться в катион. Но эти данные не позволили объяснить причину различной стабильности радикалов. Ответ был найден при определении плотностей спинового тока, которые демонстрируют большую делокализацию спинового тока для 3-оксовердазильных радикалов в сравнении с другими представителями вердазилов. А большая делокализация приводит к увеличению стабильности, что объясняет наблюдаемые нами экспериментальные данные.

Список литературы

- 1) Schmidt, M. J.; Borbas, J.; Drescher, M.; Summerer, D. A Genetically Encoded Spin Label for Electron Paramagnetic Resonance Distance Measurements //Journal of the American Chemical Society. - 2014. - Vol. 136. - №4. - pp 1238–1241.
- 2) Joseph, B.; Tormyshev, V. M.; Rogozhnikova, O. Y.; Akhmetzyanov, D.; Bagryanskaya, E. G.; Prisner, T. F. Selective High-Resolution Detection of Membrane Protein–Ligand Interaction in Native Membranes Using Trityl–Nitroxide PELDOR //Angewandte Chemie - International Edition. - 2016. - Vol. 55. - №38. - pp 11538–11542.
- 3) Weinrich, T.; Gränz, M.; Grünewald, C.; Prisner, T. F.; Göbel, M. W. Synthesis of a Cytidine Phosphoramidite with Protected Nitroxide Spin Label for EPR Experiments with RNA //European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - Vol. 2017. - №3. - pp 491–496.
- 4) Marchand, V.; Levêque, P.; Driesschaert, B.; Marchand-Brynaert, J.; Gallez, B. In Vivo EPR Extracellular PH-Metry in Tumors Using a Triphosphonated Trityl Radical //Magnetic Resonance in Medicine. - 2017. - Vol. 77. - №6. - pp 2438–2443.
- 5) Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Rovira, C.; Veciana, J. Attaching Persistent Organic Free Radicals to Surfaces: How and Why //Chemical Reviews. - 2012. - Vol. 112. - №4. - pp 2506–2527.
- 6) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries //Chemical Reviews. - 2016. - Vol. 116. - №16. - pp 9438–9484.
- 7) Tomlinson, E. P.; Hay, M. E.; Boudouris, B. W. Radical Polymers and Their Application to Organic Electronic Devices //Macromolecules. - 2014. - Vol. 47. - №18. - pp 6145–6158.
- 8) Gaudenzi, R.; De Bruijkere, J.; Reta, D.; Moreira, I. D. P. R.; Rovira, C.; Veciana, J.; Van Der Zant, H. S. J.; Burzurí, E. Redox-Induced Gating of the Exchange Interactions in a Single Organic Diradical //ACS Nano. - 2017. - Vol. 11. - №6. - pp 5879–5883.
- 9) Lahti, P. M. Structure-Property Relationships for Metal-Free Organic Magnetic Materials //Advances in Physical Organic Chemistry. - 2011. - Vol. 45. - pp 93–169.
- 10) Ayabe, K.; Sato, K.; Nakazawa, S.; Nishida, S.; Sugisaki, K.; Ise, T.; Morita, Y.; Toyota, K.; Shiomi, D.; Kitagawa, M.; et al. Pulsed Electron Spin Nutation Spectroscopy for Weakly Exchange-Coupled Multi-Spin Molecular Systems with Nuclear Hyperfine Couplings: A General Approach to Bi-and Triradicals and Determination of Their Spin Dipolar and Exchange Interactions //Molecular Physics. - 2013. - Vol. 111. - №18–19. - pp 2767–2787.
- 11) Gomberg, M. An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl. //Journal of the American Chemical Society. - 1900. - Vol. 22. - №11. - pp 757–771.

- 12) T. Jagadeeswar Reddy; Tetsuo Iwama; Howard J. Halpern, and; Viresh H. Rawal. General Synthesis of Persistent Trityl Radicals for EPR Imaging of Biological Systems //Journal of Organic Chemistry. - 2002. - Vol. 67. - №14. - pp 4635–4639.
- 13) Veciana, J.; Carilla, J.; Miravittles, C.; Molins, E. Free Radicals as Clathrate Hosts: Crystal and Molecular Structure of 1: 1 Perchlorotriphenylmethyl Radical-Benzene //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. - 1987. - No. 11. - pp 812–814.
- 14) Torres, J. L.; Carreras, A.; Jiménez, A.; Brillas, E.; Torrelles, X.; Rius, J.; Juliá, L. Reducing Power of Simple Polyphenols by Electron-Transfer Reactions Using a New Stable Radical of the PTM Series, Tris(2,3,5,6-Tetrachloro-4-Nitrophenyl) Methyl Radical //Journal of Organic Chemistry. - 2007. - Vol. 72. - №10. - pp 3750–3756.
- 15) Mesa, J. A.; Velázquez-Palenzuela, A.; Brillas, E.; Torres, J. L.; Juliá, L. Synthesis of a New Stable and Water-Soluble Tris(4-Hydroxysulfonyltetrachlorophenyl)Methyl Radical with Selective Oxidative Capacity //Tetrahedron. - 2011. - Vol. 67. - №17. - pp 3119–3123.
- 16) Jassoy, J. J.; Berndhäuser, A.; Duthie, F.; Kühn, S. P.; Hagelueken, G.; Schiemann, O. Versatile Trityl Spin Labels for Nanometer Distance Measurements on Biomolecules In Vitro and within Cells //Angewandte Chemie - International Edition. - 2017. - Vol. 56. - №1. - pp 177–181.
- 17) Dhimitruka, I.; Velayutham, M.; Bobko, A. A.; Khramtsov, V. V.; Villamena, F. A.; Hadad, C. M.; Zweier, J. L. Large-Scale Synthesis of a Persistent Trityl Radical for Use in Biomedical EPR Applications and Imaging //Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. - 2007. - Vol. 17. - №24. - pp 6801–6805.
- 18) Koelsch, C. F. Syntheses with Triarylvinylmagnesium Bromides. α,γ -Bisdiphenylene- α -Phenylallyl, a Stable Free Radical //Journal of the American Chemical Society. - 1957. - Vol. 79. - №16. - pp 4439–4441.
- 19) Kuhn, R.; Neugebauer, A. Über Substituierte Bis-Biphenylen-Allyl-Radikale //Monatshefte für Chemie. - 1964. - Vol. 95. - №1. - pp 3–23.
- 20) Breslin, D. T.; Fox, M. A. Characterization of the Excited-State Reactivity of a Persistent Aryl-Substituted Allyl Free Radical //Journal of Physical Chemistry. - 1993. - Vol. 97. - №50. - pp 13341–13347.
- 21) Lebedev, O.L.; Kazarnovskii, S.N. Catalytic oxidation of aliphatic amines with hydrogen peroxide //Trudy po Khimii i Khim Technologii (Gorkii). – 1959 – Vol. 8 – pp 649-652.
- 22) Schattling, P.; Jochum, F. D.; Theato, P. Multi-Responsive Copolymers: Using Thermo, Light- and Redox Stimuli as Three Independent Inputs towards Polymeric Information Processing //Chemical Communications. - 2011. - Vol. 47. - №31. - pp 8859–8861.
- 23) Zakrzewski, J. Reactions of Nitroxides XIII: Synthesis of the Morita-Baylis-Hillman Adducts Bearing a Nitroxyl Moiety Using 4-Acryloyloxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl as a

- Starting Compound, and DABCO and Quinuclidine as Catalysts //Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2012. - Vol. 8. - pp 1515–1522.
- 24) Yapici, N. B.; Jockusch, S.; Moscatelli, A.; Mandalapu, S. R.; Itagaki, Y.; Bates, D. K.; Wiseman, S.; Gibson, K. M.; Turro, N. J.; Bi, L. New Rhodamine Nitroxide Based Fluorescent Probes for Intracellular Hydroxyl Radical Identification in Living Cells //Organic Letters. - 2012. - Vol. 14. - №1. - pp 50–53.
 - 25) Ullman, E. F.; Osiecki, J. H.; Boocock, D. G. B.; Darcy, R. Stable Free Radicals. X. Nitronyl Nitroxide Monoradicals and Biradicals as Possible Small Molecule Spin Labels //Journal of the American Chemical Society. - 1972. - Vol. 94. - №20. - pp 7049–7059.
 - 26) Zhao, M.; Li, Z.; Peng, L.; Tang, Y. R.; Wang, C.; Zhang, Z.; Peng, S. Novel 1-Oxyl-2-Substitutedphenyl-4,4,5,5-Tetramethylimidazolines: Synthesis, Selectively Analgesic Action, and QSAR Analysis //Bioorganic and Medicinal Chemistry. - 2007. - Vol. 15. - №8. - pp 2815–2826.
 - 27) Zhao, M.; Liu, J.; Wang, C.; Wang, L.; Liu, H.; Peng, S. Synthesis and Biological Activity of Nitronyl Nitroxide Containing Peptides //Journal of Medicinal Chemistry. - 2005. - Vol. 48. - №13. - pp 4285–4292.
 - 28) Ravat, P.; Ito, Y.; Gorelik, E.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M. Tetramethoxypyrene-Based Biradical Donors with Tunable Physical and Magnetic Properties //Organic Letters. - 2013. - Vol. 15. - №17. - pp 4280–4283.
 - 29) Tanifuji, N.; Irie, M.; Matsuda, K. New Photoswitching Unit for Magnetic Interaction: Diarylethene with 2,5-Bis(Arylethynyl)-3-Thienyl Group //Journal of the American Chemical Society. - 2005. - Vol. 127. - №38. - pp 13344–13353.
 - 30) Rajadurai, C.; Ivanova, A.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M. Study on the Heteroatom Influence in Pyridine-Based Nitronyl Nitroxide Biradicals with Phenylethynyl Spacers on the Molecular Ground State //Journal of Organic Chemistry. - 2003. - Vol. 68. - №26. - pp 9907–9915.
 - 31) Sayre, R. The Identity of Heilpern's "Pinacolylthiourea" and the Preparation of Authentic 2-Thiono-4,4,5,5-Tetramethylimidazolidine //Journal of the American Chemical Society. - 1955. - Vol. 77. - №24. - pp 6689–6690.
 - 32) Hirel, C.; Vostrikova, K. E.; Pécaut, J.; Ovcharenko, V. I.; Rey, P. Nitronyl and Imino Nitroxides: Improvement of Ullman's Procedure and Report on a New Efficient Synthetic Route //Chemistry - A European Journal. - 2001. - Vol. 7. - №9. - pp 2007–2014.
 - 33) Fidan, I.; Önal, E.; Yerli, Y.; Luneau, D.; Ahsen, V.; Hirel, C. Synthesis and Straightforward Quantification Methods of Imino Nitroxide-Based Hexaradical Architecture on a Cyclotriphosphazene Scaffold //Inorganic Chemistry. - 2016. - Vol. 55. - №21. - pp 11447–11453.

- 34) Praveen, V. K.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Tsunobuchi, Y.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S. I.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. Translation of the Assembling Trajectory by Preorganisation: A Study of the Magnetic Properties of 1D Polymeric Unpaired Electrons Immobilised on a Discrete Nanoscopic Scaffold //Chemical Communications. - 2015. - Vol. 51. - №7. - pp 1206–1209.
- 35) Önal, E.; Yerli, Y.; Cosut, B.; Pilet, G.; Ahsen, V.; Luneau, D.; Hirel, C. Nitronyl and Imino Nitroxide Free Radicals as Precursors of Magnetic Phthalocyanine and Porphyrin Building Blocks //New Journal of Chemistry. - 2014. - Vol. 38. - №9. - pp 4440–4447.
- 36) Akpınar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M. 2-(9,10-Anthraquinon-2-Yl)-4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-Dihydro-1H-Imidazole-3- Oxide-1-Oxyl: Polymorphism in a Conjugated Anthraquinone-Substituted Nitronyl Nitroxide //Chemical Communications. - 2013. - Vol. 49. - №32. - pp 3345–3347.
- 37) Pointillart, F.; Bernot, K.; Poneti, G.; Sessoli, R. Crystal Packing Effects on the Magnetic Slow Relaxation of TB(III)-Nitronyl Nitroxide Radical Cyclic Dinuclear Clusters //Inorganic Chemistry. - 2012. - Vol. 51. - №22. - pp 12218–12229.
- 38) Greve, S.; Näther, C.; Friedrichsen, W. Synthesis of Dipolar Nitronyl Nitroxides //Organic Letters. - 2000. - Vol. 2. - №15. - pp 2269–2270.
- 39) Matsushita, M. M.; Izuoka, A.; Sugawara, T.; Kobayashi, T.; Wada, N.; Takeda, N.; Ishikawa, M. Hydrogen-Bonded Organic Ferromagnet //Journal of the American Chemical Society. - 1997. - Vol. 119. - №19. - pp 4369–4379.
- 40) Zhang, J.; Zhao, M.; Cui, G.; Peng, S. A Class of Novel Nitronyl Nitroxide Labeling Basic and Acidic Amino Acids: Synthesis, Application for Preparing ESR Optionally Labeling Peptides, and Bioactivity Investigations //Bioorganic and Medicinal Chemistry. - 2008. - Vol. 16. - №7. - pp 4019–4028.
- 41) Keana, J. F. W. Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels //Chemical Reviews. - 1978. - Vol. 78. - №1. - pp 37–64.
- 42) Hideg, K.; Kálai, T.; Sár, C. P. Recent Results in Chemistry and Biology of Nitroxides //Journal of Heterocyclic Chemistry. - 2005. - Vol. 42. - №3. - pp 437–450.
- 43) Murray, R. W.; Singh, M. A Convenient High Yield Synthesis of Nitroxides //Tetrahedron Letters. - 1988. - Vol. 29. - №37. - pp 4677–4680.
- 44) Murray, R. W.; Jeyaraman, R. Dioxiranes: Synthesis and Reactions of Methyl dioxiranes //Journal of Organic Chemistry. - 1985. - Vol. 50. - №16. - pp 2847–2853.
- 45) Rajca, A.; Vale, M.; Rajca, S. Diarylnitroxide Diradicals: Low-Temperature Oxidation of Diarylamines to Nitroxides //Journal of the American Chemical Society. - 2008. - Vol. 130. - №28. - pp 9099–9105.

- 46) Brik, M. E. Oxidation of Secondary Amines to Nitroxides with Oxone in Aqueous Buffered Solution //Tetrahedron Letters. - 1995. - Vol. 36. - №31. - pp 5519–5522.
- 47) Dupeyre, R. M.; Rassat, A.; Ronzaud, J. Nitroxides. LII. Synthesis and Electron Spin Resonance Studies of N,N'-Dioxy-2,6-Diazaadamantane, a Symmetrical Ground State Triplet //Journal of the American Chemical Society. - 1974. - Vol. 96. - №21. - pp 6559–6568.
- 48) Rajca, A.; Pink, M.; Rojsajakul, T.; Lu, K.; Wang, H.; Rajcat, S. X-Ray Crystallography and Magnetic Studies of a Stable Macrocyclic Tetranitroxide. Intramolecular Dimer of Nitroxides in a Constrained Geometry of the Upper Rim of Calix[4]Arene //Journal of the American Chemical Society. - 2003. - Vol. 125. - №28. - pp 8534–8538.
- 49) Field, L. M.; Lahti, P. M.; Palacio, F.; Paduan-Filho, A. Manganese(II) and Copper(II) Hexafluoroacetylacetonate 1:1 Complexes with 5-(4-[N-Tert-Butyl-N-Aminoxyl]Phenyl)Pyrimidine: Regiochemical Parity Analysis for Exchange Behavior of Complexes between Radicals and Paramagnetic Cations //Journal of the American Chemical Society. - 2003. - Vol. 125. - №33. - pp 10110–10118.
- 50) Aso, M.; Matsui, Y.; Yang, B.; Sasagaki, M.; Okado, D.; Usui, K.; Koga, N.; Suemune, H. Synthesis of 5-N-Tert-Butylaminoxylcytidine and EPR Studies on Its Base Pairing Properties //Tetrahedron. - 2015. - Vol. 71. - №33. - pp 5414–5419.
- 51) Kaneko, T.; Aso, M.; Koga, N.; Suemune, H. Synthesis and EPR Studies of 2-N-Tert-Butylaminoxylpurine Derivatives. //Organic Letters. - 2005. - Vol. 7. - №2. - pp 303–306.
- 52) Braslau, R.; Axon, J. R.; Lee, B. Synthesis of N-Hydroxy Peptides: Chemical Ligation of O-Acyl Hydroxamic Acids //Organic Letters. - 2000. - Vol. 2. - №10. - pp 1399–1401.
- 53) Kuhn, R.; Trischmann, H. Surprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals //Angewandte Chemie International Edition. - 1963. - Vol. 2. - №3. - pp 155.
- 54) Blatter, H. M.; Lukaszewski, H. A New Stable Free Radical //Tetrahedron Letters. - 1968. - Vol. 9. - №22. - pp 2701–2705.
- 55) Neugebauer, F. A.; Fischer, H. 6-Oxoverdazyls //Angewandte Chemie International Edition in English. - 1980. - Vol. 19. - №9. - pp 724–725.
- 56) Katritzky, A. R.; Belyakov, S. A.; Durst, H. D.; Xu, R.; Dalal, N. S. Syntheses of 3-(Substituted)-2,4,6-Triphenylverdazyls //Canadian Journal of Chemistry. - 1994. - Vol. 72. - №8. - pp 1849–1856.
- 57) Neugebauer, F. A.; Bernhardt, R. Verdazyle, 22. Darstellung Und Reaktionen Amino-substituierter Verdazyle //Chemische Berichte. - 1974. - Vol. 107. - №2. - pp 529–536.
- 58) Mito, M.; Takeda, K.; Mukai, K.; Azuma, N.; Gleiter, M. R.; Krieger, C.; Neugebauer, F. A. Magnetic Properties and Crystal Structures of 1,5-Diphenylverdazyls with Electron Acceptor

- Groups in the 3-Position //The Journal of Physical Chemistry B. - 1997. - Vol. 101. - №46. - pp 9517–9524.
- 59) Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011.
 - 60) Paré, E. C.; Brook, D. J. R.; Brieger, A.; Badik, M.; Schinke, M. Synthesis of 1,5-Diisopropyl Substituted 6-Oxoverdazyls //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2005. - Vol. 3. - №23. - pp 4258–4261.
 - 61) Neugebauer, F. A.; Fischer, H.; Krieger, C. Verdazyls. Part 33. EPR and ENDOR Studies of 6-Oxo- and 6-Thioxoverdazyls. X-Ray Molecular Structure of 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl and 3-Tert-Butyl- 1,5-Diphenyl-6-Thioxoverdazyl //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. - 1993. - No. 3pp 535–544.
 - 62) Milcent, R.; Barbier, G.; Capelle, S.; Catteau, J.-P. New General Synthesis of Tetrahydro-1,2,4,5-Tetrazin-3(2 H)-One Derivatives and Stable 3,4-Dihydro-3-Oxo-1,2,4,5-Tetrazin-1(2 H)-Yl Radical Derivatives //Journal of Heterocyclic Chemistry. - 1994. - Vol. 31. - №2. - pp 319–324.
 - 63) Le, T. N.; Grewal, H.; Changoco, V.; Truong, V.; Brook, D. J. R. Water Soluble, Chiral, Verdazyl Radicals Derived from Aldoses //Tetrahedron. - 2016. - Vol. 72. - №41. - pp 6368–6374.
 - 64) Yang, A.; Kasahara, T.; Chen, E. K. Y.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions Initiated with the 1,5-Dimethyl-3- Phenyl-6-Oxoverdazyl Radical //European Journal of Organic Chemistry. - 2008. - No. 27pp 4571–4574.
 - 65) Fico, R. M.; Hay, M. F.; Reese, S.; Hammond, S.; Lambert, E.; Fox, M. A. Electronic Interactions in Verdazyl Biradicals //Journal of Organic Chemistry. - 1999. - Vol. 64. - №26. - pp 9386–9392.
 - 66) Hicks, R. G.; Koivisto, B. D.; Lemaire, M. T. Synthesis of Multitopic Verdazyl Radical Ligands. Paramagnetic Supramolecular Synthons //Organic Letters. - 2004. - Vol. 6. - №12. - pp 1887–1890.
 - 67) Jankowiak, A.; Pocięcha, D.; Szczytko, J.; Monobe, H.; Kaszyński, P. Liquid Crystalline Radicals: Discotic Behavior of Unsymmetrical Derivatives of 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl //Journal of Materials Chemistry C. - 2014. - Vol. 2. - №2. - pp 319–324.
 - 68) Seber, G.; Brook, D. J. R.; Taylor, P. S.; Allão Cassaro, R.; Lahti, P. M. Magnetostructural Effects of Changing Spin Unit Structure and Molecular Connectivity on 1H-Benzimidazole Functionalized Radicals Dedicated to George Christou in Celebration of His 60th Birthday //Polyhedron. - 2014. - Vol. 76. - pp 36–44.

- 69) Cumaraswamy, A. A.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. Verdazyl Radicals as Substrates for Organic Synthesis: The Synthesis and Characterization of [12]-, [13]-, and [21]-Paraheteraphanes //European Journal of Organic Chemistry. - 2012. – Vol. 2012. - No. 9 - pp 1717–1722.
- 70) Dang, J. D.; Hamer, G. K.; Georges, M. K. The Synthesis of a Verdazyl Radical-Derived Biphenylophane //Tetrahedron Letters. - 2012. - Vol. 53. - №36. - pp 4877–4879.
- 71) Brook, D. J. R.; Richardson, C. J.; Haller, B. C.; Hundley, M.; Yee, G. T. Strong Ferromagnetic Metal-Ligand Exchange in a Nickel Bis(3,5-Dipyridylverdazyl) Complex //Chemical Communications. - 2010. - Vol. 46. - №35. - pp 6590–6592.
- 72) Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals //Organic Letters. - 2007. - Vol. 9. - №23. - pp 4837–4840.
- 73) Chahma, M.; Wang, X. S.; Van Der Est, A.; Pilkington, M. Synthesis and Characterization of a New Family of Spin Bearing TTF Ligands //Journal of Organic Chemistry. - 2006. - Vol. 71. - №7. - pp 2750–2755.
- 74) Eusterwiemann, S.; Matuschek, D.; Stegemann, L.; Klabunde, S.; Doerenkamp, C. C.; Daniliuc, C. G.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Eckert, H.; Studer, A. Effect of the C(3)-Substituent in Verdazyl Radicals on Their Profluorescent Behavior //CHIMIA International Journal for Chemistry. - 2016. - Vol. 70. - №3. - pp 172–176.
- 75) Barclay, T. M.; Hicks, R. G.; Lemaire, M. T.; Thompson, L. K.; Xu, Z. Synthesis and Coordination Chemistry of a Water-Soluble Verdazyl Radical. Structures and Magnetic Properties of $M(H_2O)_2(VdCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Ni$; $VdCO_2 = 1,5$ -Dimethyl-6-Oxo-Verdazyl-3-Carboxylate) //Chemical Communications. - 2002. - Vol. 2. - №16. - pp 1688–1689.
- 76) Neugebauer, F. A.; Umminger, I. Über 1,4-Dihydro-1,2,4-Benzotriazinyl-Radikale //Chemische Berichte. - 1980. - Vol. 113. - №4. - pp 1205–1225.
- 77) Kadirov, M. K.; Buzykin, B. I.; Gazetdinova, N. G. Electron Spin and Electron Nuclear Double Resonances of the Stable 1-(4-Nitrophenyl)-3-Phenyl-1,4-Dihydro-1,2,4-Benzotriazin-4-Yl Free Radical //Russian Chemical Bulletin. - 2002. - Vol. 51. - №10. - pp 1796–1799.
- 78) Koutentis, P. A.; Lo Re, D. Catalytic Oxidation of N -Phenylamidrazones to 1,3-Diphenyl-1,4-Dihydro-1, 2,4-Benzotriazin-4-Yls: An Improved Synthesis of Blatters Radical //Synthesis. - 2010. - No. 12pp 2075–2079.
- 79) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A. Stable N- and N/S-Rich Heterocyclic Radicals: Synthesis and Applications// Advances in Heterocyclic Chemistry. - 2016. - Vol. 119. - pp 173–207.
- 80) Catala, L.; Le Moigne, J.; Kyritsakas, N.; Rey, P.; Novoa, J. J.; Turek, P. Towards a Better Understanding of the Magnetic Interactions within M-Phenylene α -Nitronyl Imino Nitroxide Based Biradicals //Chemistry - A European Journal. - 2001. - Vol. 7. - №11. - pp 2466–2480.

- 81) Dulog, L.; Kim, J. S. Eine Stabile Triradikal-Verbindung Und Ihre Ungewöhnlichen Magnetischen Eigenschaften //Angewandte Chemie. - 1990. - Vol. 102. - №4. - pp 403–404.
- 82) Kuhn, R.; Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Über Ein Triradikal //Angewandte Chemie. - 1965. - Vol. 77. - №1. - pp 43–43.
- 83) Kuhn, R.; Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Stabile N-Haltige Biradikale Und Triradikale //Monatshefte für Chemie. - 1966. - Vol. 97. - №2. - pp 525–553.
- 84) Inoue, K.; Iwamura, H. 2-[p(N-Tert-Butyl-N-Oxyamino)Phenyl]-4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-Dihydroimidazol-3-Oxide-1-Oxyl, a Stable Diradical with a Triplet Ground State //Angewandte Chemie International Edition in English. - 1995. - Vol. 34. - №8. - pp 927–928.
- 85) Kurata, T.; Koshika, K.; Kato, F.; Kido, J.; Nishide, H. An Unpaired Electron-Based Hole-Transporting Molecule: Triarylamine- Combined Nitroxide Radicals //Chemical Communications. - 2007. - Vol. 2. - №28. - pp 2986–2988.
- 86) Lahti, P. M.; Esat, B.; Liao, Y.; Serwinski, P.; Lan, J.; Walton, R. Heterospin Organic Molecules: Nitrene-Radical Linkages //Polyhedron. - 2001. - Vol. 20. - №11–14. - pp 1647–1652.
- 87) Serwinski, P. R.; Esat, B.; Lahti, P. M.; Liao, Y.; Walton, R.; Lan, J. Photolysis and Oxidation of Azidophenyl-Substituted Radicals: Delocalization in Heteroatom-Based Radicals //Journal of Organic Chemistry. - 2004. - Vol. 69. - №16. - pp 5247–5260.
- 88) Hiraoka, S.; Okamoto, T.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. A Stable Radical-Substituted Radical Cation with Strongly Ferromagnetic Interaction: Nitronyl Nitroxide-Substituted 5,10-Diphenyl-5,10-Dihydrophenazine Radical Cation //Journal of the American Chemical Society. - 2004. - Vol. 126. - №1. - pp 58–59.
- 89) Masuda, Y.; Kuratsu, M.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Preparation and Magnetic Properties of Verdazyl-Substituted Dihydrophenazine Radical Cation Tetrachloroferrate Salts //Polyhedron. - 2009. - Vol. 28. - №9–10. - pp 1950–1954.
- 90) Gallagher, N. M.; Bauer, J. J.; Pink, M.; Rajca, S.; Rajca, A. High-Spin Organic Diradical with Robust Stability //Journal of the American Chemical Society. - 2016. - Vol. 138. - №30. - pp 9377–9380.
- 91) Mukai, K.; Yano, H.; Ishizu, K. ESR Studies of a New Phenoxyl-Nitroxide Hetero Biradical //Tetrahedron Letters. - 1981. - Vol. 22. - №20. - pp 1903–1904.
- 92) Ionita, P.; Tuna, F.; Andruh, M.; Constantinescu, T.; Balaban, A. T. Synthesis and Characterization of Some Novel Homo- and Hetero-Diradicals of Hydrazyl and Nitroxide Type //Australian Journal of Chemistry. - 2007. - Vol. 60. - №3. - pp 173–179.
- 93) Dane, E. L.; Maly, T.; Debelouchina, G. T.; Griffin, R. G.; Swager, T. M. Synthesis of a BDPA-TEMPO Biradical //Organic Letters. - 2009. - Vol. 11. - №9. - pp 1871–1874.

- 94) Suzuki, S.; Furui, T.; Kuratsu, M.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Nitroxide-Substituted Nitronyl Nitroxide and Iminonitroxide //Journal of the American Chemical Society. - 2010. - Vol. 132. - №45. - pp 15908–15910.
- 95) Tsujimoto, H.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Okada, K. Synthesis and Magnetic Properties of (Pyrrolidin-1-Oxyl)-(Nitronyl Nitroxide)/(Iminonitroxide)-Dyads //Chemistry - An Asian Journal. - 2018. **DOI:** 10.1002/asia.201801615
- 96) Haller, B. C.; Chambers, D.; Cheng, R.; Chemistruck, V.; Hom, T. F.; Li, Z.; Nguyen, J.; Ichimura, A.; Brook, D. J. R. Oxidation of Electron Donor-Substituted Verdazyls: Building Blocks for Molecular Switches //Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Vol. 119. - №43. - pp 10750–10760.
- 97) Catala, L.; Turek, P.; Le Moigne, J.; De Cian, A.; Kyritsakas, N. Synthesis of Nitronyl- and Imino-Nitroxide-Triradicals Interconnected by Phenyl Ethynyl Spacer //Tetrahedron Letters. - 2000. - Vol. 41. - №7. - pp 1015–1018.
- 98) Shinomiya, M.; Higashiguchi, K.; Matsuda, K. Evaluation of the β -Value of the Phenylene Ethynylene Unit by Probing the Exchange Interaction between Two Nitronyl Nitroxides //Journal of Organic Chemistry. - 2013. - Vol. 78. - №18. - pp 9282–9290.
- 99) Miura, Y.; Ushitani, Y. Synthesis and Characterization of Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with Pendant Nitroxide Radicals //Macromolecules. - 1993. - Vol. 26. - №25. - pp 7079–7082.
- 100) Stroh, C.; Mayor, M.; Von Hänisch, C. Rigid Nitronyl-Nitroxide-Labelled Anchoring Molecules: Syntheses, Structural and Magnetic Investigations //Tetrahedron Letters. - 2004. - Vol. 45. - №52. - pp 9623–9626.
- 101) Romero, F. M.; Ziessel, R. Pyridine-Based Nitronyl Nitroxides as Versatile Synthons for the Synthesis of Elongated Ethynyl-Bridged Radicals //Tetrahedron Letters. - 1999. - Vol. 40. - №10. - pp 1895–1898.
- 102) Keddle, D. J.; Fairfull-Smith, K. E.; Bottle, S. E. The Palladium-Catalysed Copper-Free Sonogashira Coupling of Isoindoline Nitroxides: A Convenient Route to Robust Profluorescent Carbon-Carbon Frameworks //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2008. - Vol. 6. - №17. - pp 3135–3143.
- 103) Miura, Y.; Issiki, T.; Ushitani, Y.; Teki, Y.; Itoh, K. Synthesis and Magnetic Behaviour of Polyradical: Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with π -Toporegulated Pendant Stable Aminoxyl and Imine N-Oxide-Aminoxyl Radicals //Journal of Materials Chemistry. - 1996. - Vol. 6. - №11. - pp 1745–1750.
- 104) Stroh, C.; Mayor, M.; Von Hänisch, C. Suzuki Reactions with Stable Organic Radicals - Synthesis of Biphenyls Substituted with Nitronyl-Nitroxide Radicals //European Journal of Organic Chemistry. - 2005. - Vol. 2005. - №17. - pp 3697–3703.

- 105) Takahashi, Y.; Miura, Y.; Yoshioka, N. Introduction of Three Aryl Groups to Benzotriazinyl Radical by Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction //Chemistry Letters. - 2014. - Vol. 43. - №8. - pp 1236–1238.
- 106) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Loizou, G. Synthesis of 7-Aryl/Heteraryl-1,3-Diphenyl-1,2,4-Benzotriazinyls via Palladium Catalyzed Stille and Suzuki-Miyaura Reactions //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2011. - Vol. 9. - №9. - pp 3122–3125.
- 107) Le, T. N.; Trevisan, T.; Lieu, E.; Brook, D. J. R. Suzuki–Miyaura Coupling of Verdazyl Radicals //European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - Vol. 2017. - №7. - pp 1125–1131.
- 108) Kurusu, Y.; Yoshida, H.; Okawara, M. Synthesis of Polystyrene Containing Verdazyl Structure //Tetrahedron Letters. - 1967. - Vol. 8. - №37. - pp 3595–3597.
- 109) Kinoshita, M.; Schulz, R. C. Polyradikale Mit Verdazyl-Gruppen //Die Makromolekulare Chemie. - 1968. - Vol. 111. - №2607. - pp 137–145.
- 110) Miura, Y.; Kinoshita, M.; Imoto, M. Vinyl Polymerization. 263. Anionic Polymerization of Vinyl Verdazyl //Die Makromolekulare Chemie. - 1971. - Vol. 146. - №1. - pp 69–77.
- 111) Chemie, M. Anionic Polymerization of Acryloyl- and Methacryloyl Verdazyls //Die Makromolekulare Chemie. - 1972. - Vol. 157. - pp 51–61.
- 112) Kamachi, M.; Enomoto, H.; Shibasaka, M.; Mori, W.; Kishita, M. Magnetic Properties of Polymer Containing Verdazyl in the Side Chain //Polymer Journal. - 1986. - Vol. 18. - №5. - pp 439–441.
- 113) Mtura, Y.; Kita, N. M.; Kinoshita, M. Synthesis of Polymers Containing Free Radical Verdazyl //Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. - 1973. - Vol. 7. - №4. - pp 1007–1012.
- 114) Miura, Y.; Kinoshita, M. Polymers Containing Stable Free Radicals, 4. Preparation of 2,4-diphenyl-6-(3-maleoyliminophenyl)-3,4-dihydro-s-tetrazin-1(2H)-yl and Its Anionic Polymerization //Die Makromolekulare Chemie. - 1974. - Vol. 175. - №1. - pp 23–29.
- 115) Neugebauer, F. A.; Trischmann, H. Polyverdazyls (1) //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. - 1968. - Vol. 6. - №3. - pp 255–256.
- 116) Bosch, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Castro, C.; Palacio, F. Synthesis and Study of a Stable Polyradical Macromolecule with a Helical Structure. A Poly(Iminomethylene) with Verdazyl Radicals as Side Groups //Synthetic Metals. - 1993. - Vol. 55. - №2–3. - pp 1141–1146.
- 117) Miura, Y.; Issiki, T.; Ushitani, Y.; Teki, Y.; Itoh, K. Synthesis and Magnetic Behaviour of Polyradical: Poly(1,3-Phenyleneethynylene) with π -Toporegulated Pendant Stable Aminoxyl and Imine N-Oxide-Aminoxyl Radicals //Journal of Materials Chemistry. - 1996. - Vol. 6. - №11. - pp 1745–1750.

- 118) Tanimoto, R.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. Nitronyl Nitroxide as a Coupling Partner: Pd-Mediated Cross-Coupling of (Nitronyl Nitroxide-2-Ido)(Triphenylphosphine)Gold(I) with Aryl Halides //Chemistry Letters. - 2014. - Vol. 43. - №5. - pp 678–680.
- 119) Tretyakov, E.; Okada, K.; Suzuki, S.; Baumgarten, M.; Romanenko, G.; Bogomyakov, A.; Ovcharenko, V. Synthesis, Structure and Properties of Nitronyl Nitroxide Diradicals with Fused-Thiophene Couplers //Journal of Physical Organic Chemistry. - 2016. - Vol. 29. - №12. - pp 725–734.
- 120) Slota, M.; Keerthi, A.; Myers, W. K.; Tretyakov, E.; Baumgarten, M.; Ardavan, A.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Narita, A.; Müllen, K.; et al. Magnetic Edge States and Coherent Manipulation of Graphene Nanoribbons //Nature. - 2018. - Vol. 557. - №7707. - pp 691–695.
- 121) Suzuki, S.; Nakamura, F.; Naota, T. A Direct Synthetic Method for (Nitronyl Nitroxide)-Substituted π -Electronic Compounds *via* a Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction with a Zinc Complex //Materials Chemistry Frontiers. - 2018. - Vol. 2. - №3. - pp 591–596.
- 122) Liu, Y.; Villamena, F. A.; Sun, J.; Xu, Y.; Dhimitruka, I.; Zweier, J. L. Synthesis and Characterization of Ester-Derivatized Tetrathiatriarylmethyl Radicals as Intracellular Oxygen Probes //Journal of Organic Chemistry. - 2008. - Vol. 73. - №4. - pp 1490–1497.
- 123) Liu, Y.; Villamena, F. A.; Rockenbauer, A.; Zweier, J. L. Trityl-Nitroxide Biradicals as Unique Molecular Probes for the Simultaneous Measurement of Redox Status and Oxygenation //Chemical Communications. - 2010. - Vol. 46. - №4. - pp 628–630.
- 124) Reginsson, G. W.; Kunjir, N. C.; Sigurdsson, S. T.; Schiemann, O. Trityl Radicals: Spin Labels for Nanometer-Distance Measurements //Chemistry - A European Journal. - 2012. - Vol. 18. - №43. - pp 13580–13584.
- 125) Novitchi, G.; Shova, S.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Train, C. Verdazyl Radical, a Building Block for a Six-Spin-Center 2p-3d-4f Single-Molecule Magnet //Inorganic Chemistry. - 2016. - Vol. 55. - №23. - pp 12122–12125.
- 126) Koivisto, B. D.; Hicks, R. G. The Magnetochemistry of Verdazyl Radical-Based Materials //Coordination Chemistry Reviews. - 2005. - Vol. 249. - №23. - pp 2612–2630.
- 127) Norel, L.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y.; Oms, O.; Chastanet, G.; Train, C. Verdazyl-Lanthanide(III) One Dimensional Compounds: Synthesis, Structure and Magnetic Properties //Chemical Communications. - 2009. - No. 17. - pp 2381–2383.
- 128) Andruh, M. Heterotrimetallic Complexes in Molecular Magnetism //Chemical Communications. - 2018. - Vol. 54. - №29. - pp 3559–3577.
- 129) Almubayedh, S.; Chahma, M. Electrosynthesis and Characterization of Stable Radical-Functionalized Oligo/Polythiophenes //New Journal of Chemistry. - 2015. - Vol. 39. - №10. - pp 7738–7741.

- 130) Brook, D. J. R.; Fleming, C.; Chung, D.; Richardson, C.; Ponce, S.; Das, R.; Srikanth, H.; Heindl, R.; Noll, B. C. An Electron Transfer Driven Magnetic Switch: Ferromagnetic Exchange and Spin Delocalization in Iron Verdazyl Complexes //Dalton Transactions. - 2018. - Vol. 47. - №18. - pp 6351–6360.
- 131) Filimonov, V. D.; Trusova, M.; Postnikov, P.; Krasnokutskaya, E. A.; Lee, Y. M.; Hwang, H. Y.; Kim, H.; Chi, K. W. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability //Organic Letters. - 2008. - Vol. 10. - №18. - pp 3961–3964.
- 132) Gilroy, J. B.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Hicks, R. G. Synthesis and Characterization of Palladium Complexes of 3-Nitroformazans //Inorganica Chimica Acta. - 2008. - Vol. 361. - №12–13. - pp 3388–3393.
- 133) Gilroy, J. B.; Otieno, P. O.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Hicks, R. G. Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β -Diketimine Ligands //Inorganic Chemistry. - 2008. - Vol. 47. - №4. - pp 1279–1286.
- 134) Von Eschwege, K. G. Synthesis and Kinetics of Electronically Altered Photochromic Dithizonatophenylmercury(II) Complexes //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2013. - Vol. 252. - pp 159–166.
- 135) Pel'kis, P.S.; Pupko, L.S.; Dubenko, R.G. Issledovaniya v oblasti zameshchennykh 1,5-difeniltiokarbazona// Zhurnal Obshchei Khimii. – 1957. – Vol. 27 – pp 1849 – 1852.
- 136) Valiev, R. R.; Cherepanov, V. N.; Artyukhov, V. Y.; Sundholm, D. Computational Studies of Photophysical Properties of Porphin, Tetraphenylporphyrin and Tetrabenzoporphyrin //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2012. - Vol. 14. - №32. - pp 11508–11517.
- 137) Valiev, R. R.; Ermolina, E. G.; Kuznetsova, R. T.; Cherepanov, V. N.; Sundholm, D. Computational and Experimental Studies of the Electronic Excitation Spectra of EDTA and DTPA Substituted Tetraphenylporphyrins and Their Lu Complexes //Journal of Molecular Modeling. - 2013. - Vol. 19. - №11. - pp 4631–4637.
- 138) Valiev, R. R.; Ermolina, E. G.; Kalugina, Y. N.; Kuznetsova, R. T.; Cherepanov, V. N. Electronic Absorption Spectrum of Monoamine Tetraphenylporphyrin with the Complexon of Ethylenediaminetetraacetic Acid as Substitute //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2012. - Vol. 87. - pp 40–45.
- 139) Valiev, R. R.; Fliegl, H.; Sundholm, D. The Aromatic Character of Thienopyrrole-Modified 20π -Electron Porphyrinoids //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2014. - Vol. 16. - №22. - pp 11010–11016.
- 140) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange //The Journal of Chemical Physics. - 1993. - Vol. 98. - №7. - pp 5648–5652.

- 141) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density //Physical Review B. - 1988. - Vol. 37. - №2. - pp 785–789.
- 142) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2005. - Vol. 7. - №18. - pp 3297.
- 143) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. - 1993. - Vol. 2. - №5. - pp 799–805.
- 144) Poiger, T.; Richardson, S. D.; Baughman, G. L. Analysis of Anionic Metallized Azo and Formazan Dyes by Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry //Journal of Chromatography A. - 2000. - Vol. 886. - №1–2. - pp 259–270.
- 145) Edwards, L. C.; Freeman, H. S.; Claxton, L. D. Developing Azo and Formazan Dyes Based on Environmental Considerations: Salmonella Mutagenicity //Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. - 2004. - Vol. 546. - №1–2. - pp 17–28.
- 146) Edwards, L. C.; Freeman, H. S. Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations. Part 4: Aquatic Toxicity of Iron-Complexed Formazan Dyes //Coloration Technology. - 2005. - Vol. 121. - №5. - pp 271–274.
- 147) Casida, M. Recent Advances in Density Functional Methods Part I, Singapore: World Scientific, 1999.
- 148) Hättig, C.; Weigend, F. CC2 Excitation Energy Calculations on Large Molecules Using the Resolution of the Identity Approximation //Journal of Chemical Physics. - 2000. - Vol. 113. - №13. - pp 5154–5161.
- 149) Hättig, C.; Köhn, A. Transition Moments and Excited-State First-Order Properties in the Coupled-Cluster Model CC2 Using the Resolution-of-the-Identity Approximation //Journal of Chemical Physics. - 2002. - Vol. 117. - №15. - pp 6939–6951.
- 150) Bancarz, M.; Prack, E.; Georges, M. K. Triphenyl Verdazyl Radicals' Reactivity with Alkyne Carboxylates as a Synthetic Route to 1-(Phenyldiazenyl)Isoquinoline-3,4-Dicarboxylates //Tetrahedron Letters. - 2012. - Vol. 53. - №31. - pp 4026–4029.
- 151) Frolova, N. A.; Vatsadze, S. Z.; Stash, A. I.; Rakhimov, R. D.; Zyk, N. V. Oxidation of 3-(3-or 4-Pyridyl)-1,5-Diphenylformazans in Tetrazolium Trichlorometallates: Structural and Electrochemical Investigation //Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2006. - Vol. 42. - №11. - pp 1444–1456.
- 152) Katritzky, A. R.; Belyakov, S. A.; Cheng, D.; Durst, H. D. Syntheses of Formazans under Phase-Transfer Conditions //Synthesis-Stuttgart. - 1995. - Vol. 1995. - №5. - pp 577–581.

- 153) Jasiński, M.; Gerding, J. S.; Jankowiak, A.; Gełbicki, K.; Romański, J.; Jastrzebska, K.; Sivaramamoorthy, A.; Mason, K.; Evans, D. H.; Celeda, M.; et al. Functional Group Transformations in Derivatives of 6-Oxoverdazyl //Journal of Organic Chemistry. - 2013. - Vol. 78. - №15. - pp 7445–7454.
- 154) Ciastek, S.; Jasiński, M.; Kaszyński, P. 3-Substituted 6-Oxoverdazyl Bent-Core Nematic Radicals: Synthesis and Characterization //RSC Advances. - 2015. - Vol. 5. - №42. - pp 33328–33333.
- 155) Fauvarque, J. F.; Pflüger, F.; Troupel, M. Kinetics of Oxidative Addition of Zerovalent Palladium to Aromatic Iodides //Journal of Organometallic Chemistry. - 1981. - Vol. 208. - №3. - pp 419–427.
- 156) Fitton, P.; Rick, E. A. The Addition of Aryl Halides to Tetrakis(Triphenylphosphine) Palladium(0) //Journal of Organometallic Chemistry. - 1971. - Vol. 28. - №2. - pp 287–291.
- 157) van der Voort, E.; van der Sluis, P.; Spek, A. L. Structure of Iodo(Methylthiomethylphenyl)Bis(Triphenylphosphine)Palladium(II) //Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. - 1987. - Vol. 43. - №3. - pp 461–463.
- 158) Zhang, S.; Zhang, Z.; Fu, H.; Li, X.; Zhan, H.; Cheng, Y. Synthesis of Polyfluorene Containing Simple Functional End Group with Aryl Palladium(II) Complexes as Initiators //Journal of Organometallic Chemistry. - 2016. - Vol. 825–826. - pp 100–113.
- 159) Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry //Chemical Reviews. - 2007. - Vol. 107. - №3. - pp 874–922.
- 160) Cherkasov, F. G.; Ovchinnikov, I. V.; Turanov, A. N.; L'vov, S. G.; Goncharov, V. A.; Vitols, A. Y. Electron Paramagnetic Resonance Measurements of Static Magnetic Susceptibility //Low Temperature Physics. - 1997. - Vol. 23. - №2. - pp 174–176.
- 161) Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. Gaussian 09, Revision A.1., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- 162) Sheldrick, G.M. SADABS, Program for area detector adsorption correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Gottingen, Germany, 1996.
- 163) Sheldrick, G.M. SHELX-97 – Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2, University of Gottingen, Gottingen, Germany;
- 164) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX //Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. - 2008. - Vol. 64. - №1. - pp 112–122.
- 165) Spek, A.L.; Platon, A. Multipurpose Crystallographic Tool (Version 10M). Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2003.
- 166) Spek, A. L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON //Journal of Applied Crystallography. - 2003. - Vol. 36. - №1. - pp 7–13.
- 167) Simas, A. B. C.; Pereira, V. L. P.; Barreto, C. B.; De Sales, D. L.; De Carvalho, L. L. An Expeditious and Consistent Procedure for Tetrahydrofuran (THF) Drying and Deoxygenation by the Still Apparatus //Quimica Nova. - 2009. - Vol. 32. - №9. - pp 2473–2475.
- 168) Chattaway, F. D.; Drewitt, J. G. N.; Parkes, G. D. 376. The Action of Diazonium Salts on the Trichloro- α -Nitro- β -Acetoxy-Paraffins //J. Chem. Soc. - 1936. - Vol. 1936. - pp 1693–1694.
- 169) Hubbard, D. M.; Scott, E. W. Synthesis of Di-Beta-Naphthylthiocarbazon and Some of Its Analogs //Journal of the American Chemical Society. - 1943. - Vol. 65. - №12. - pp 2390–2393.
- 170) Maksimov, U.V.; Kvitko, S.M.; Perekalin, V.V. Reaction of nitromalon aldehyde with diazonium salts// Zhurnal Organicheskoi Khimii. – 1972. – Vol. 8. - pp 332 – 336.
- 171) Pel'kis, P.S.; Dubenko, R.G.; Pupko, L. S. Substituted 1,5-diphenylthiocarbazones. VI. Synthesis and the study of properties of mono- and dihalo-substituted 1,5-diphenylthiocarbazones// Zhurnal Obshchei Khimii. – 1957. – Vol. 27. – pp 2134 – 2136.
- 172) Westphal, G.; Stroh, H.-H. Anwendung Der Hammett-Beziehung Zur Berechnung Der Basizitätskonstanten Substituierter Phenylhydrazine //Zeitschrift für Chemie. - 2010. - Vol. 7. - №5. - pp 192–192.
- 173) Tunç, T.; Tezcan, H.; Sağlam, S.; Dilek, N. Comparative Experimental and Theoretical Studies of N-(4-Methylbenzylidene) -N'-(2-Carboxyphenyl) Hydrazine Novel Schiff Base //Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2014. - Vol. 127. - pp 490–497.
- 174) Sanz, C. A.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. Classical and Non-Classical Redox Reactions of Pd(II) Complexes Containing Redox-Active Ligands //Chemical Communications. - 2014. - Vol. 50. - №79. - pp 11676–11678.
- 175) Rich D. H., Singh J. The carbodiimide method //Major Methods of Peptide Bond Formation. – 1979. – C. 241-261

- 176) Baur, J. E.; Wang, S.; Brandt, M. C. Fast-Scan Voltammetry of Cyclic Nitroxide Free Radicals //Analytical Chemistry. - 1996. - Vol. 68. - №21. - pp 3815–3821;
- 177) Kavala, M.; Brezová, V.; Švorc, L.; Vihonská, Z.; Olejníková, P.; Moncol, J.; Kožíšek, J.; Herich, P.; Szolcsányi, P. Synthesis, Physicochemical Properties and Antimicrobial Activity of Mono-/Dinitroxyl Amides //Organic and Biomolecular Chemistry. - 2014. - Vol. 12. - №25. - pp 4491–4502;
- 178) Rozantsev E. Free nitroxyl radicals. – Springer Science & Business Media, 2013
- 179) Gilroy, J. B.; McKinnon, S. D. J.; Kennepohl, P.; Zsombor, M. S.; Ferguson, M. J.; Thompson, L. K.; Hicks, R. G. Probing Electronic Communication in Stable Benzene-Bridged Verdazyl Diradicals //Journal of Organic Chemistry. - 2007. - Vol. 72. - №21. - pp 8062–8069.
- 180) Hicks, R. G.; Lemaire, M. T.; Öhrström, L.; Richardson, J. F.; Thompson, L. K.; Xu, Z. Strong Supramolecular-Based Magnetic Exchange in π -Stacked Radicals. Structure and Magnetism of a Hydrogen-Bonded Verdazyl Radical: Hydroquinone Molecular Solid //Journal of the American Chemical Society. - 2001. - Vol. 123. - №29. - pp 7154–7159.
- 181) Mukai, K.; Nuwa, M.; Suzuki, K.; Nagaoka, S.; Achiwa, N.; Jamali, J. B. Magnetic Properties of 3-(4-R-Phenyl)-1,5-Diphenyl-6-Oxo- and -Thioxoverdazyl Radical Crystals (R = OCH₃ , CH₃ , CN, and NO₂) //The Journal of Physical Chemistry B. - 1998. - Vol. 102. - №5. - pp 782–787.
- 182) Fliegl, H.; Taubert, S.; Lehtonen, O.; Sundholm, D. The Gauge Including Magnetically Induced Current Method //Physical Chemistry Chemical Physics. - 2011. - Vol. 13. - №46. - pp 20500–20518.